Studien über Schmelz- und Umwandlungserscheinungen

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

F. Meissner

aus Pillau (Ostpreußen)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Mit 8 Figuren im Text.

Göttingen 1920

Leipzig :: Verlag von Leopold Voss :: 1920

Als Dissertation angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1919.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 105

Meiner Mutter

und dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0103

Über den Einfluss der Zerteilung auf die Schmelztemperatur.

Mit dem Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt hat sich PAWLOW[1]) beschäftigt. Doch scheinen sowohl seine Fragestellung wie seine Versuchsanordnungen nicht hinreichend bestimmt zu sein, da die Korngröße allein den Zerteilungsgrad nicht definiert. Es mußten erst Bedingungen geschaffen werden, unter denen der Aufbau der zu untersuchenden Systeme ein ganz bestimmter war. Zu diesem Zwecke habe ich eine von TAMMANN[2]) angegebene Methode benutzt, welche die Gleichgewichtstemperaturen von Kristallen und ihren Schmelzen in Abhängigkeit von ihrer Zerteilung unter bestimmten Bedingungen zu untersuchen erlaubt.

PAWLOW will bei seinen Versuchen nachgewiesen haben, daß der Dampfdruck kleiner Kristalle höher ist als der größerer. Dazu konstruiert er sich[3]) aus Deckgläsern eine kleine Kammer, in die er Kristalltrümmer verschiedener Größe bringt und die er durch ein Deckglas abschließt. Diese Kammer bringt er in ein Zimmer, dessen Temperatur zwischen 13 und 15° schwankt und beobachtet dann, daß nach längerer Zeit, bis zu einem Monat, die kleinen Kristalle verschwinden und die Masse sich in großen Kristallen am Rande der Kammer sammelt. Diese Erscheinung ist jedem, der eine größere Präparatensammlung besichtigt hat, sicher aufgefallen. In geheizten Räumen sieht man an der zur kälteren Zimmerwand gerichteten Seite der Präparatengläser häufig große, schön ausgebildete Kristalle. Das Resultat eines Versuches, wie PAWLOW ihn anstellte, könnte nur dann etwas über die Dampfdruckdifferenz kleiner und großer Kristalle sagen, wenn er wirklich streng isotherm

[1]) *Z. f. physikal. Chem.* **65** (1909), 1, 545; **68** (1909), 316; **74** (1910), 562; *Kolloidztschr.* **7** (1910), 37.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **110** (1920).

[3]) *Z. phys. Chem.* **68** (1909), 316.

ausgeführt würde. Das ist aber nicht möglich. Steigt die Temperatur in der Pawlowschen Kammer, so verlieren die kleinen Kristalle relativ mehr an Substanz als die großen, und bei sinkender Temperatur tritt Kondensation naturgemäß an Kristallen, die sich am Rande der Kammer befinden, ein. Infolge von Wiederholungen der Temperaturschwankung muß also der Kammerinhalt sich an ihrem Rande in Form großer Kristalle sammeln.

Aus einer Erscheinung[1]), die Pawlow als Nebelbildung bezeichnet, glaubt er schließen zu dürfen, daß sehr kleine Kristalle schon weit unter dem gewöhnlichen Schmelzpunkt flüssig werden. Pawlow füllt ein Reagenzglas mit Salolpulver, das aus sehr kleinen Kristallen besteht, bringt dies in ein Wasserbad, das er langsam erwärmt und beobachtet nun die verbreitert erscheinende dunkle Glaswand. Bei 7° unter dem Schmelzpunkt bemerkt er, daß die Wand nicht mehr gleichmäßig dunkel erscheint, sondern sich mit sehr feinen weißen Punkten bedeckt hat. Diese Erscheinung nennt er Nebelbildung. Erhöht er langsam die Temperatur des Bades weiter, so treten bei der Schmelztemperatur des Salols in dem weißen Schleier größere dunkle Flecke auf, die deutlich runde Form haben und Reflexe zeigen, also von größeren Tropfen flüssigen Salols herrühren. Besteht das Pulver, mit dem das Reagenzrohr gefüllt ist, nur aus gröberen Kristallen, so bleibt die Glaswand bis zur Schmelztemperatur, wo wieder die Tropfen auftreten, vollständig dunkel. Pawlow erklärt das Auftreten des weißen Schleiers auf der dunklen Glaswand durch Schmelzen der kleinsten Salolkristalle, die dann als Tröpfchen die Glaswand benetzen. Da nach Pawlow der Schleier schon bei 35° auftreten soll, so nimmt er an, daß die kleinsten Salolkristalle schon 7° unter dem gewöhnlichen Schmelzpunkt flüssig werden.

Kontrollversuche, die ich in ähnlicher Weise, wie Pawlow, anstellte, ergaben einen ganz anderen Verlauf der Erscheinung. Es zeigte sich, daß solche weißen Punkte auf der dunklen Glaswand schon bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden sind, allerdings wegen ihrer Feinheit nur mit dem Mikroskop gerade noch wahrnehmbar sind. Während des Erhitzens werden diese weißen Punkte zahlreicher und nehmen größere Dimensionen an, bis etwa 0.01 mm. Das geschieht ganz allmählich schon bei Temperaturen um 30°. Von etwa 35° ab geht diese Neubildung von weißen Punkten sehr

[1]) *Z. phys. Chem.* **65** (1909), 24.

schnell vor sich, so daß die früher dunkle Wand bald fast völlig weiß erscheint. Der dunkle Hintergrund schimmert nur noch wenig hindurch. Bei 41.6° sieht man dann plötzlich in einzelnen Bezirken die weißen Punkte verschwinden. An den Reflexen in diesen 0.01—0.1 mm großen dunklen Flecken in dem weißen Schleier erkennt man, daß Tropfen entstanden sind. Ihre genaue Form kann man allerdings auch jetzt nicht erkennen, da man sie nur unter einem Winkel beobachten kann, der kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man also nie den ganzen Umriß der Berührungsfläche des Tröpfchens mit der Glaswand gleichzeitig scharf sieht.

Ferner kann man sich vom Standpunkt der Pawlowschen Auffassung folgende Frage vorlegen: Warum ist nur für zwei Größenarten von Kristallen ihr Schmelzen zu beobachten, nämlich für die kleinsten nach Pawlow bei 35° und für die größten bei 41.6°? Die Tröpfchenbildung sollte doch zwischen diesen beiden Temperaturen auch für Kristalle mittlerer Größe wahrzunehmen sein.

Nimmt man an, daß die Berührungspunkte der Glaswand mit unregelmäßigen Kristalltrümmern nicht oder nur in seltenen Fällen sichtbar sind, daß aber mit wachsendem Dampfdruck des Salols bei etwa 30—35° die scharfen Kanten und Ecken der Körner durch Verdampfung verschwinden und dadurch große, sichtbare Berührungsstellen entstehen, so hat man eine hinreichende Deutung der Pawlowschen Nebelbildung.

Die Idee einer dritten von Pawlow angewandten Methode ist folgende: Bringt man ein Salolpulver, dessen Korngröße sich von 2 μ bis 80 μ ändert, auf etwa 37°, bestimmt die maximale Größe der geschmolzenen Teilchen und wiederholt darauf den Versuch bei höheren Temperaturen, so sollte das Schmelzen in der Reihenfolge der Teilchengröße erfolgen. Der Gedanke der Methode ist ein zweifellos richtiger, die Bedingung ihrer Ausführbarkeit aber naturgemäß die, daß man in das Gebiet gelangt, in dem ein Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt besteht. In seiner ersten Arbeit[1]) gibt Pawlow an, daß er mit seinem Mikroskop die nicht geschmolzenen von den geschmolzenen Teilchen, die er als Tröpfchen bezeichnet, unterscheiden kann. In seiner zweiten Arbeit[2]) sagt er, daß er beim Mikroskopieren nur kristallinische Teilchen vor sich

[1]) *Z. phys. Chem.* **65** (1909), 6.
[2]) *Z. phys. Chem.* **74** (1910), 562.

hat, von denen ein Teil nicht geschmolzen, der andere aber bei der Exposition auf höhere Temperaturen geschmolzen und darauf wieder kristallisiert war.

Ich habe die Versuche wiederholt, indem ich Pulver von Salolkristallen von 1—15 μ Durchmesser auf einem Deckglas, das sich in einem allseitig geschlossenen, trocken gehaltenen Gefäß in einem Wasserbade befand, eine Stunde lang auf 41.5° erwärmte und dann unter gekreuzten Nikols untersuchte. An keinem der Teilchen konnten Spuren von Schmelzung festgestellt werden. Während aber die Salolkristalle vor dem Erhitzen ganz unregelmäßige Form hatten, bildeten sie nach dem Erwärmen oft Rhomben mit abgerundeten Ecken, welche gleichmäßig auslöschten. Durch das Erwärmen hatte sich also zweifellos das Aussehen des Pulvers verändert. Doch waren irgendwelche Anzeichen von einem durch das Erwärmen verursachten vorhergehenden Schmelzen und darauf folgendem Wiederkristallisieren nicht zu erkennen, während, wenn wirklich durch Erwärmen auf höhere Temperatur Schmelzung eingetreten war, diese nicht zu verkennen war. Pawlow hat sich offenbar durch diese Veränderung des Aussehens der Teilchen infolge Erwärmung irreführen lassen, und die Veränderungen ihrer Form infolge von Verdampfung für den Beginn des Schmelzens gehalten. Jedenfalls sind die Angaben Pawlows, daß Salolkristalle von 8 μ Durchmesser 3.6°[1]), und daß in einem anderen Versuch solche von 15 μ Durchmesser schon 6.8°[2]) unter dem normalen Schmelzpunkt flüssig werden, zweifellos nicht richtig. Pawlow hat, wie man aus meinen späteren Bestimmungen des Einflusses der Zerteilung auf den Schmelzpunkt ersieht, wahrscheinlich bei seinen Versuchen nicht das Gebiet erreicht, in dem die Korngröße den Schmelzpunkt beeinflußt.

Ableitung einer Gleichung zwischen Oberflächenarbeit und Schmelztemperatur bei einem Kristall.

Wie Tammann[3]) gezeigt hat, ist es bei der Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der Oberflächenarbeit und der Schmelztemperatur eines Kristalles notwendig, sich ein bestimmtes Bild von der Art der Zerteilung zu machen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen erleidet nämlich die Oberfläche eines Kristalls (Metalles)

[1]) *Z. phys. Chem.* **65** (1909).
[2]) *Z. phys. Chem.* **74** (1910), 564.
[3]) *Z. anorg. Chem.* **110** (1920).

eine gänzlich andere Veränderung, wenn man ihn durch Schiebung auf Gleitflächen oder in anderer Weise zerteilt. Wenn man einen nicht metallischen Körper mechanisch zu einem Pulver feinster Splitter zerkleinert, wie es Pawlow bei seinen Versuchen tut, und sich auch bei seinen theoretischen Betrachtungen[1]) denkt, so ist die Oberflächenarbeit und infolgedessen auch der Schmelzpunkt auf benachbarten Flächenelementen verschieden. Der Einfluß der Zerteilung auf den Schmelzpunkt ist einer exakten Beobachtung nur dann zugänglich, wenn der betreffende Stoff sich als Kristallamelle zwischen zwei planparallelen Platten mit seiner Schmelze im Gleichgewicht befindet und die Lamelle durch den natürlichen Vorgang der Kristallisation erzeugt ist. Die Masseneinheit eines Kristalls von der Dichte ϱ sei in der Form einer solchen Lamelle von bestimmter Orientierung und der Dicke d kristallisiert. Zunächst ist dann die Arbeit A zu berechnen, welche geleistet wird, wenn diese Masseneinheit, die zuerst als Würfel zu denken ist, auf einem idealen Wege ohne äußere Beanspruchung in die Form dieser Lamelle gebracht wird. Eine einfache Rechnung ergibt, daß, falls d nur genügend klein ist, die bei dem gedachten Vorgang erzeugte Oberfläche mit genügender Annäherung gleich $\frac{2}{\varrho\, d}$ ist, wobei es gleichgültig ist, welchem System der Kristall angehört und welche Form die Lamelle besitzt. Setzt man nun in Analogie zu den Flüssigkeiten die Oberflächenarbeit auch hier proportional zu der Oberfläche, so ist die bei dem gedachten Vorgang geleistete Arbeit $A = 2\,\frac{A_0}{\varrho\, d}$, wo A_0 eine Konstante ist. Ist ϱ auch die Dichte der Flüssigkeit (der Dichteunterschied von Kristall und Schmelze wird nur bei ganz genauen Messungen in Betracht kommen) und A_0' die zur Erzeugung der Oberflächeneinheit der Schmelze nötige Arbeit, so ist die gesamte an der Flüssigkeitslamelle geleistete Arbeit $A' = \frac{2\,A_0'}{\varrho\, d}$, also

$$A - A' = \frac{2\,(A_0 - A_0')}{\varrho\, d}. \qquad (1)$$

Um einen Zusammenhang zwischen dieser Oberflächenarbeit und der Schmelztemperatur zu finden, betrachtet man am besten die Gibbssche ζ-Funktion für Kristall und Schmelze. Die Rechnung ergibt, daß, wenn ζ für die Masseneinheit im unzerteilten Zustand,

[1]) *Z. phys. Chem.* **65** (1909), 1 u. 545.

ζ_1 für die Kristallamelle gilt, $\zeta_1 = \zeta + A$ ist, gleichgültig, ob sich bei dem gedachten Vorgang der Dampfdruck ändert und eine Wärmetönung auftritt oder nicht. Vorausgesetzt ist nur, daß die Energiezunahme infolge der Oberflächenarbeit ein totales Differential ist, was bei der gedachten Zerteilung der Fall sein dürfte. Die Fläche des thermodynamischen Potentials ζ_1 der Masseneinheit des Kristalls in der weniger stabilen Lamellenform wird also bei gleicher Temperatur um A über derjenigen des unzerteilten Kristalls liegen. Ebenso liegt die ζ_1-Fläche der Flüssigkeitslamelle um A' über derjenigen der unzerteilten Flüssigkeit. Fig. 1 stellt dann einen Schnitt durch die ζ-p-T-Flächen bei konstantem Druck dar. Darin ist T_0 die Schmelztemperatur des unzerteilten Kristalls, T_1 die Temperatur

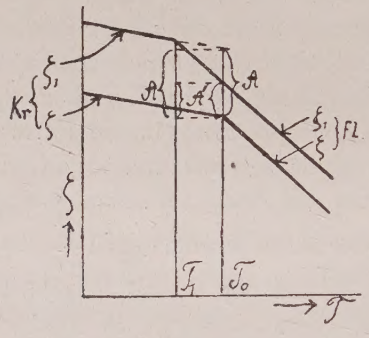

Fig. 1.

des Gleichgewichts zwischen Kristall und ebenso zerteilter Flüssigkeitslamelle. Aus der Figur ist direkt ersichtlich, daß

$$A' + (T_1 - T_0)\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_{p\,\mathfrak{Fl}} = A + (T_1 - T_0)\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_{p\,\mathfrak{Kr}}$$

ist, also

$$A - A' = (T_1 - T_0)\left\{\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_{p\,\mathfrak{Fl}} - \left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_{p\,\mathfrak{Kr}}\right\}.$$

Nun ist $\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_p = -\eta$ und $\eta_{\mathfrak{Fl}} - \eta_{\mathfrak{Kr}} = \frac{R}{T_0}$, wenn R die Schmelzwärme des unzerteilten Kristalls bezeichnet. Daher ist

$$A - A' = (T_0 - T_1)\frac{R}{T_0}.$$

Setzt man hierin für $A - A'$ die Werte aus Gleichung (1) ein, so erhält man

$$A_0 - A_0' = (T_0 - T_1)\frac{R}{T_0}\frac{\varrho \cdot d}{2} \qquad (2)$$

Eine ähnliche Beziehung hat Pawlow[1]) bereits abgeleitet, obgleich er von unbestimmten Voraussetzungen ausging, und seine Gleichung unter ganz anderen Bedingungen gelten soll. Für die Rechnung kann man die Gleichung (2) noch etwas umgestalten, weil man im allgemeinen nicht eine Kristallamelle (d_1) mit einem unzerteilten Kristall, sondern nur mit einer Kristallamelle anderer Dicke (d_2) wird vergleichen können. Es ist dann

$$A_0 - A_0' = \frac{T_1 - T_2}{T_0} \frac{R\varrho}{2} \frac{d_1 d_2}{(d_1 - d_2)} . \qquad (3)$$

In dieser Gleichung sind R, ϱ und T_0 für viele Stoffe bekannt. Will man also $A_0 - A_0'$, die Differenz der zur Erzeugung der Oberflächeneinheiten im kristallisierten und flüssigen Zustand nötigen Arbeiten, berechnen, so muß man die Abhängigkeit der Schmelztemperatur einer Kristallamelle von ihrer Dicke kennen.

Bestimmung der Schmelztemperatur einer Kristallamelle in Abhängigkeit von ihrer Dicke.

Die Herstellung einer Kristallamelle von gleichförmig sich ändernder Dicke hat keine wesentlichen Schwierigkeiten, wenn man den betreffenden Stoff als Flüssigkeit z. B. einen keilförmigen Raum erfüllen läßt und dann die Flüssigkeit zur Kristallisation bringt. Allerdings erhält man hierbei nicht eine ununterbrochene Kristallamelle, sondern dicht gedrängte, einander parallele Kristallstreifen, deren Breite von der Natur des betreffenden Stoffes abhängt. Stellt man nun in den beiden den keilförmigen Raum begrenzenden Platten ein Temperaturgefälle parallel der Schneide des Keils her, so müßte, wenn der Schmelzpunkt des Stoffes innerhalb der höchsten und niedrigsten Temperatur des Gefälles liegt, sich eine Grenze zwischen der kristallisierten Schicht und ihrer Schmelze scharf ausbilden. Ist die Dicke der Schicht ohne Einfluß auf die Schmelztemperatur und sind die Isothermen Gerade, so wird die Grenze zwischen Kristallisiertem und seiner Schmelze ebenfalls eine Gerade sein. Wenn aber die Dicke der Schicht den Schmelzpunkt beeinflußt, so wird jene Grenze, je dünner die Schicht ist, zu um so tieferen Temperaturen verschoben werden. Die Grenze ist also in diesem Falle eine Kurve und ihre Abweichungen von der geraden Isotherme geben ein Mittel an die Hand, den Einfluß der Schicht-

[1]) *Kolloidztschr.* **7** (1910), 37.

dicke auf den Schmelzpunkt zu bestimmen. Zur Verwirklichung dieser Idee wurden folgende Vorversuche gemacht: Als Wärmeleiter wurden zwei dicke Spiegelglasplatten verwandt, die an dem einen Ende durch einen Gummistopfen in einem mit Wasserdampf geheizten Gehäuse befestigt waren, auf der anderen Seite frei in Luft endigten. Die Platten wurden durch verschraubbare Messingbänder zusammengehalten. Durch Anziehen der Schrauben auf der einen Seite der Platten konnte man der dazwischen liegenden Schicht (Salol) die Form eines Keiles geben. Durch zwei ineinandergesetzte Bechergläser, welche die Platten umgaben, konnte der Apparat gegen seitliche Wärmeabgabe geschützt werden. Es stellte sich heraus, daß die Isothermen annähernd horizontal verlaufende Gerade waren. Lägen die Schmelzpunkte der dünnsten Schichten des Keils bei tieferen Temperaturen als die seiner dicken Schichten, so hätte die Grenze zwischen Kristall und Flüssigkeit im größten Teil ihres Verlaufs eine fast gerade Horizontale sein müssen, die in der Nähe der Schneide des Keils zu tieferen Temperaturen hätte umbiegen sollen. Beobachtet wurden aber nur Andeutungen einer Abweichung der Grenze zu niederen Temperaturen um höchstens 0.3 mm. In dem übrigen Verlauf der Grenze waren ihre Abweichungen von der Geraden von derselben Größe. Bei dieser Versuchsanordnung war vor allem das Temperaturgefälle zu steil. Auf 1 mm änderte sich die Temperatur um 1^0. Ferner war es für die Beobachtung ungünstig, daß an der Schärfe des Keils die Bedingungen der Wärmeleitung sich diskontinuierlich änderten, gerade an der Stelle, wo die für uns wichtige Abweichung der Grenze zwischen Kristall und Flüssigkeit von dem Verlauf der Isotherme zu erwarten ist.

Bei einer anderen Versuchsanordnung wurde daher zunächst versucht, die Empfindlichkeit der Beobachtung dadurch zu steigern, daß die Grenzkurve zwischen Kristall und Flüssigkeit für eine Schicht variabler Dicke direkt mit der einer gleichmäßig dicken Schicht, in der sie einer Isothermen entspricht, verglichen wurde. Dazu wurden die beiden Salolschichten zwischen drei übereinander gelegten Brillengläsern erzeugt, von denen zwei planparallel, das dritte, außenliegende, bikonvex war. Die Dicke der gleichmäßig dicken Schicht Salol betrug 1 mm, die der zweiten wuchs von 0.8 μ in der Mitte bis 35 μ am Rande. Als Wärmeleiter diente diesmal Luft. (Die Brillengläser wurden senkrecht in einen Zylinder gestellt, in welchem die Luft von oben durch ein mit Wasserdampf geheiztes Messinggefäß erwärmt wurde.) Das Temperaturgefälle war

daher noch steiler als beim ersten Versuch. 1 mm entsprach 2°. In der planparallelen Schicht war die Grenze keine Gerade oder glatte Kurve, sondern zeigte Abweichungen, die aber geringer als 0.1 mm waren. Abweichungen der beiden Grenzkurven in der planparallelen und der Schicht variabler Dicke mußten also bemerkt werden, wenn sie größer als 0.1 mm entsprechend 0.2° waren. An den dicken Stellen der beiden Schichten konnten Abweichungen zwischen den Grenzkurven der beiden Schichten nicht beobachtet werden. In der Mitte aber, wo die Dicke der einen Schicht 0.8 μ betrug, war möglicherweise eine Differenz der beiden Grenzen von 0.2 mm, d. h. 0.4° vorhanden. Größer konnte der Unterschied bestimmt nicht sein. Ob er aber wirklich 0.4° betrug, konnte mit dieser Anordnung nicht entschieden werden, da gerade an der dünnen Stelle der Schicht die Grenze schwer sichtbar war und nicht leicht mit der deutlichen Grenze in der 1 mm dicken Schicht verglichen werden konnte.

Die vorhergehenden Versuche haben uns an die Grenze der Schichtdicke geführt, bei der ihr Einfluß auf den Schmelzpunkt beginnt. Um diesen Einfluß deutlicher zu zeigen, kann man zwei Wege einschlagen: Entweder die Schichtdicke verkleinern oder das Temperaturgefälle flacher machen. Die Verringerung der Schichtdicke könnte nur durch Anpressen des Glaskörpers ausgeführt werden. Hierbei wird aber die Verringerung nur für kleine Bezirke erreicht. Außerdem wird die Grenze zwischen Flüssigem und Kristallisiertem mit abnehmender Dicke weniger deutlich sichtbar. Von diesen Übelständen frei ist der zweite Weg. Um das Temperaturgefälle abzuflachen, muß das Wärmeleitvermögen verbessert werden, was durch Verwendung einer Metallunterlage erreicht wird, auf die eine Kugel- oder Zylinderlinse gelegt wird. Die Zylinderlinse hat vor der Kugellinse den Vorteil, daß die Grenze zwischen Kristallschicht und ihrer Schmelze während ihrer Wanderung bei Anlegen des Temperaturgefälles immer durch eine Stelle geringster Lamellendicke geht, während es bei Anwendung einer Kugellinse schwer ist, diese Grenze gerade in die einzige Stelle geringster Schichtdicke zu bringen.

Der Wärmeleiter war eine 38 mm breite, 5 mm dicke und 200 mm lange Eisenplatte, die auf beiden Seiten möglichst genau eben geschliffen und poliert wurde. Auf dieser Ebene wurden in Abständen von 1 mm feine Linien eingeritzt, so daß man die Koordinaten der Grenzkurve auf 0.1 mm genau mit bloßem Auge

direkt abschätzen konnte. Auf die Platte wurden geringe Mengen, etwa 10 Tropfen, der zu untersuchenden Substanz im flüssigen Zustand gebracht, darauf eine Zylinderlinse mit der Achse parallel zu der Längsachse des Stabes gedrückt und die Schmelze so geimpft, daß die Kristallstreifen sich in der Richtung des später anzulegenden Temperaturgefälles vergrößerten. Als Krümmungsradius der Zylinderlinse erwies sich ein solcher von 5.6 m als günstig. Die Eisenplatte wurde an dem einen Ende wie früher in einem Heizgehäuse, durch das Wasserdampf strömte, an dem anderen Ende in einem Kühlgehäuse befestigt, das an die Wasserleitung angeschlossen war. Zur Vermeidung von Luftströmungen wurde die Eisenplatte in zwei verschieden weite Glaszylinder gebracht. Zuerst wurden sie senkrecht gestellt, um möglichst konstante Bedingungen der äußeren Wärme-

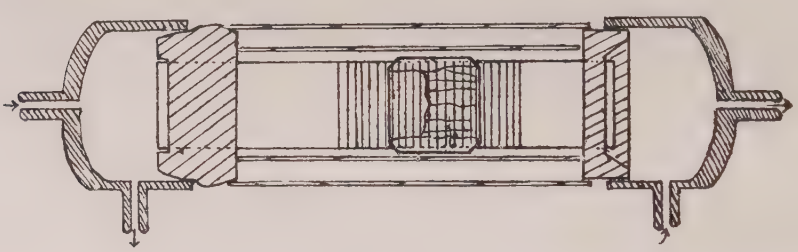

Fig. 2.

leitfähigkeit des Systems zu haben. Es stellte sich aber heraus, daß dies nicht nötig war. Bei horizontaler Lage zeigten sich keine Unregelmäßigkeiten der Grenze zwischen Kristall und Schmelze. Das ist auch verständlich, da bei der Versuchsanordnung die durch die Luft abgeführte Wärme nur ein geringer Bruchteil der durch die Platte fließenden ist. Um übrigens Luftströmungen zu verhindern, wurden die die Platte umgebenden Zylinder, soweit es ohne Störung der Beobachtung anging, mit lockerer Watte gefüllt (siehe Fig. 2).

Um den Verlauf der Isothermen in der Eisenplatte kennen zu lernen, wurde auf ihre Unterseite eine Schicht gleichmäßiger Dicke der Substanz unter einer planparallelen Glasplatte gebracht. Mit einem Spiegel konnte man die beiden Grenzen der Schichten auf der Ober- und Unterseite gleichzeitig beobachten und miteinander vergleichen. Es ergab sich, daß die Isothermen in der Eisenplatte, abgesehen von den äußersten 3 mm an den Plattenrändern zum Temperaturgefälle senkrechte Gerade waren.

Die Ausführung der eigentlichen Versuche bestand nun einfach darin, daß die zu untersuchende Substanz zwischen Eisenplatte und Zylinderlinse gebracht, der Apparat zusammengesetzt und auf der einen Seite mit Wasserdampf geheizt, auf der anderen Seite mit Leitungswasser gekühlt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die Grenzkurve beobachtet, ihr ungefährer Verlauf bestimmt und festgestellt, ob sie sich seit der letzten Beobachtung verschoben hatte. Wenn sie stationär geworden war, d. h. sich nach einer Viertelstunde um nicht mehr als 0.1 mm verschoben hatte, wurde ihr genauer Verlauf festgestellt. Erleichtert wurde dies durch die auf die Platte eingeritzten Linien; mit einer Lupe wurde bis auf 0.1 mm genau abgelesen. Die so festgestellten Koordinaten wurden auf Millimeterpapier aufgetragen. Jeder einzelne Versuch wurde dreimal wiederholt, wobei sich völlige Übereinstimmung der Grenzkurven ergab.

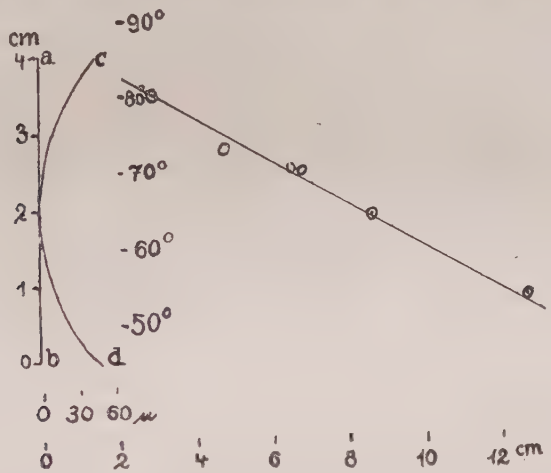

Fig. 3.

Um die Beziehung zwischen der Dicke der Kristallamelle und ihrem Schmelzpunkt zu finden, mußten für mehrere Punkte der beobachteten Grenzkurven zwischen Kristall und Schmelze erstens die Temperaturen und zweitens die Dicke der Lamellen abgeleitet werden. Hierbei wurde in folgender Weise verfahren: Erstens wurde das Temperaturgefälle in der Eisenplatte bestimmt dadurch, daß verschiedene Stoffe mit bekannten Schmelzpunkten zwischen die Eisenplatte und die Zylinderlinse gebracht wurden und die Lage des geraden Teils der stationären Grenzkurve auf der Eisenplatte festgestellt wurde. Trägt man die Temperaturen dieser Grenzen

in Abhängigkeit von ihrer Lage auf der Eisenplatte auf, so erhält man, wie in Fig. 3 zu sehen ist, eine gerade Linie.

Die Längen auf der Eisenplatte, gemessen von dem Gummistopfen an ihrem heißen Ende, sind als Abszissen aufgetragen. Der Umstand, daß das Temperaturgefälle im stationären Zustande, der bei allen Versuchen derselbe war, geradlinig ist — 1 mm entsprach einem Temperaturunterschied von 0.28° — erleichterte die Temperaturbestimmung.

Zweitens mußte für mehrere Punkte der Grenzkurve die Dicke der Kristallamelle bestimmt werden, die gleich dem Abstand der Oberfläche der Linse von der Eisenplatte ist. Wenn die Zylinderlinse die Eisenplatte längs einer Geraden berührt, so sind ihre Abstände leicht zu berechnen. Sie sind die Abstände der Kreislinie cd von der Geraden ab in Fig. 3. Die verwandte Zylinderlinse wurde in folgender Weise untersucht: Sie wurde kräftig auf eine Spiegelglasplatte gedrückt und in durchfallendem Natriumlicht die Abstände zweier zu der Berührungslinie symmetrisch liegenden Interferenzstreifen gemessen. Aus diesen Messungen ergab sich, daß die Abstände der Zylinderlinse von der Spiegelglasplatte bis auf $\frac{\mu}{2}$ mit denen übereinstimmten, die man erhält, wenn die Linse eine sphärische Zylinderlinse ist. Schließlich kommt es auf die Bestimmung des Abstandes der Linse von der Unterlage für den Fall an, daß die Linse nicht an die Platte gepreßt, sondern, wie bei allen folgenden Versuchen, nur mit einem leichten Druck auf die Schmelze gebracht wird, die dann in eine Kristallamelle verwandelt wird. Es kommt also darauf an, den minimalen Abstand der Zylinderlinse von der Spiegelglasplatte für den Fall zu bestimmen, daß sich zwischen ihnen eine Kristallamelle befindet, die in der beschriebenen Weise hergestellt ist. Zu diesem Zweck mußte zuerst die Differenz der Brechungsquotienten des außerordentlichen und ordentlichen Strahles in der Schichtnormalen, $\nu_2 - \nu_1$, für einen kristallisierten Stoff, z. B. Salol, bestimmt werden. Erzeugt man zwischen der Glasplatte und der daraufgepreßten Zylinderlinse eine Schicht kristallisierten Salols und beobachtet sie zwischen parallelen Nikols, so entstehen farbige Interferenzstreifen, die symmetrisch zur Berührungslinie liegen. Es sind die gleichen Farben, wie sie im durchfallenden gewöhnlichen Licht durch Interferenz in einer dünnen Luftschicht entstehen. Quincke[1]) hat eine Tabelle dieser Farben

[1]) *Poggendorfs Ann.* **129** (1866), 180.

in Abhängigkeit von der Dicke h der Luftschicht gegeben. Die Dicke l der Salolschicht hängt mit der dieselbe Farbe zeigenden Luftschicht durch die Gleichung $2h = l(\nu_2 - \nu_1)$ zusammen. Berechnet man nun aus dem Abstand zweier Streifen gleicher Farbe für die untersuchte Salolschicht ihre Dicke l an dieser Stelle, so ergibt sich mit dem von der Quinckeschen Tabelle für diese Farbe gegebenen h das $(\nu_2 - \nu_1)$ zu 0.2. Stellt man nochmals eine Schicht kristallisierten Salols her, ohne aber die Linse auf ihre Unterlage zu pressen, sondern legt sie nur mit leichtem Druck an, und mißt den Abstand der Interferenzstreifen gleicher Farbe wiederum, so haben sie sich gegen den ersten Versuch vergrößert. Entnimmt man für die betreffende Farbe des Interferenzstreifens aus der Tabelle die ihr äquivalente Dicke h einer Luftschicht, so erhält man mit $\nu_2 - \nu_1 = 0.2$ aus der Gleichung $l = 2\frac{h}{\nu_2 - \nu_1}$ die Dicke l der Luftschicht an dieser Stelle. An der Stelle minimalen Abstandes zwischen Glasplatte und Linse betrug die Schichtdicke einer in der beschriebenen Weise hergestellten kristallisierten Salolschicht im Mittel $0.8\ \mu \pm 0.2\ \mu$. Es wurde angenommen, daß bei allen anderen Stoffen die Kristallschicht die gleiche minimale Dicke von $0.8\ \mu$ hatte. Man kann also mit Hilfe der Fig. 3 für jeden Punkt der Schicht ihre Temperatur ablesen und ihre Dicke schätzen.

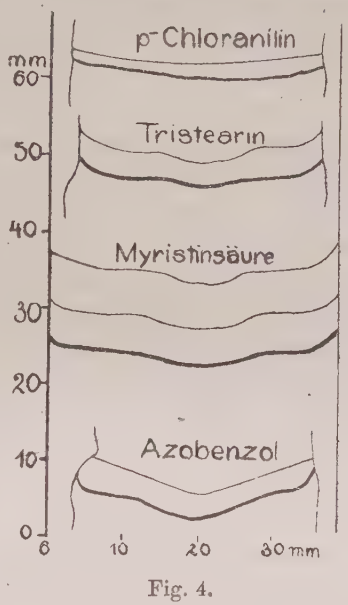

Fig. 4.

Es wurden untersucht: Stearinsäure, p-Chloranilin, Tristearin, Myristinsäure und Azobenzol. Den Verlauf der an ihnen beobachteten Kurven zeigt Fig. 4 in natürlichem Maßstabe. Das geheizte Ende des Eisenstabes ist in der Figur oben, die Schmelze ist also jedesmal oberhalb der Kurve zu denke, die Kristallamelle unterhalb. Die unregelmäßigen Linien, in denen die Grenzkurven seitlich enden, sind die seitlichen Begrenzungen der Flüssigkeits- und Kristallschicht. Für jeden Stoff sind mehrere beobachtete Kurven gezeichnet, deren Genauigkeit verschieden groß ist. Die am ge-

nauesten festgelegten stationären Kurven, die für jeden Stoff die unterste ist, sind etwas stärker ausgezogen. Die Kurven haben bei jedem einzelnen Stoff etwa den gleichen Verlauf. Sie sind gegen das heiße Ende konkav. In der Umgebung der Stelle minimaler Dicke sind sie bei Tristearin, Myristinsäure und Azobenzol in derselben Richtung noch einmal stärker gekrümmt. Die Breite und Stärke dieser zweiten Krümmung ist bei demselben Stoff im stationären Zustand ebenso groß wie während der Wanderung, wechselt aber mit dem Stoff. Bei *p*-Chloranilin ist sie überhaupt nicht zu bemerken. Auch bei Tristearin usw. bekommt man einfach gekrümmte Kurven, wenn man die minimale Dicke durch Zusatz fester Partikel, etwa SiO_2-Staub, künstlich vergrößert. Es ist daher anzunehmen, daß nur die zweite Ausbuchtung den Einfluß der Oberflächenenergie darstellt. Der Grund, weshalb die Grenze zwischen dem flüssigen und kristallisierten Teil der Lamelle auch bei größeren Schichtdicken gekrümmt und nicht wie die Isothermen in der Eisenplatte eine horizontale Gerade ist, wird im folgenden auseinandergesetzt.

Die Wärme wird nur durch die Eisenplatte zugeführt und muß also auch in der Richtung Eisenplatte, Kristall- oder Flüssigkeitsschicht, Zylinderlinse fließen. Bei Stoffen mit kleiner Wärmeleitfähigkeit wird sich daher auch in der dünnen Flüssigkeitsschicht ein von der Platte fortgerichtetes bemerkbares Temperaturgefälle ausbilden. Es sei Fig. 5 ein schematischer senkrechter Längsschnitt durch die Eisenplatte mit Substanzschicht und Linse. Dann werden die Isothermen etwa wie AC verlaufen, Gerade sein, und die Strecken BC und BA werden sich umgekehrt wie die Wärmeleitfähigkeiten der Substanz und des Eisens verhalten. Die Neigung CAB der Isothermen gegen die Eisenplatte wird dann bei variabler Schichtdicke BC konstant bleiben; die Strecken AB werden geradlinig mit der Schichtdicke BC wachsen. Die Isothermen an der Grenze von Kristallschicht und Linse sind dann etwa Kurven, wie sie an *p*-Chloranilin und Stearinsäure und bei größeren Schichtdicken an den drei anderen Stoffen gefunden sind.

Um zu prüfen, ob die gefundenen Kurven quantitativ dieser Annahme entsprechen, transformiert man sie am besten in der Weise, daß die Abszissen, die in Fig. 4 einfach gleich dem auf der Eisenplatte gemessenen Abstand des Kurvenpunktes von der Stelle minimaler Dicke sind, proportional den Schichtdicken werden. Die

Isothermen müssen dann Gerade sein; die Tangente ihres Neigungswinkels gegen die Horizontale ist gleich dem Verhältnis $\alpha = \frac{\text{Wärmeleitfähigkeit des Eisens}}{\text{Wärmeleitfähigkeit der Substanz}}$, da die Abszisse der Schichtdicke, also der Strecke BC in Fig. 5, und die Ordinate der Strecke AB proportional ist. Fig. 6 ist eine Zusammenstellung der Kurven, die durch eine solche Transformation aus den gefundenen Kurven der Fig. 4 entstehen. Für Kurvenpunkte, die in Fig. 4 um 1 mm in horizontaler Richtung voneinander entfernt sind, wurden die

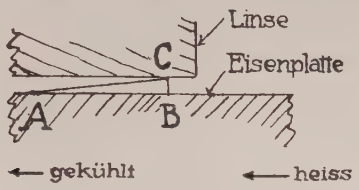

Fig. 5.

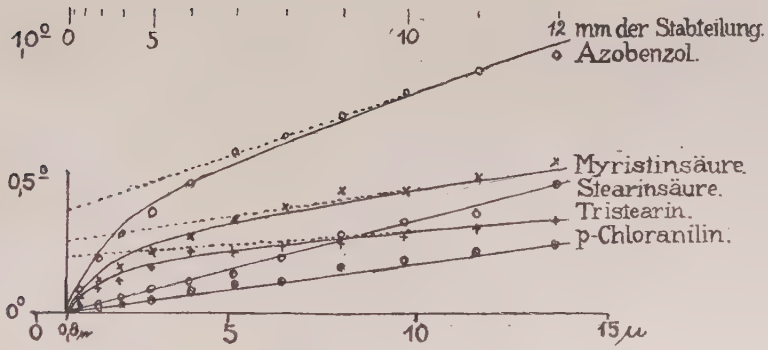

Fig. 6.

Ordinaten abgelesen und, mit den aus der Fig. 3 entnommenen Temperaturgefällen multipliziert, als Ordinaten für diejenigen Abszissen aufgetragen, die der für die betreffenden Punkte berechneten Schichtdicke entsprechen. Als Nullpunkt der Ordinate wurde für jeden Stoff die Temperatur der Kurve in der Schicht minimaler Dicke genommen. Die so gefundenen Punkte sind in Fig. 6 durch Kreise und Kreuze bezeichnet. Bei Stearinsäure und *p*-Chloranilin liegen sie sehr genau auf einer Geraden, und auch wenn man durch die für die drei anderen Stoffe gefundenen Punkte eine Kurve hindurchlegt, so nähert sie sich für größere Schichtdicken einer Geraden.

Berechnet man aus der Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden den Wert für das Verhältnis α, so erhält man für Azobenzol den Wert 180, für Myristinsäure 77, für Tristearin 40, für Stearinsäure 133 und für *p*-Chloranilin 70. Anderweitig gemessen sind die Wärmeleitfähigkeiten dieser Stoffe noch nicht. Doch stimmen die gefundenen Werte in der Größenordnung gut mit denen anderer organischer Stoffe überein. Für Paraffin ist das Verhältnis z. B. nach Messungen von F. Kohlrausch und von R. Weber 131; für Naphthalin nach solchen von F. Kohlrausch und Ch. H. Lees 65. Für die Substanzschicht sind also nicht wie für die Eisenplatte die Geraden senkrecht zum Temperaturgefälle in der Platte, sondern diese ansteigenden Geraden (bei den experimentell gefundenen Kurven sind es die einfach gekrümmten Teile) die Isothermen. Für Azobenzol, Myristinsäure und Tristearin weichen die Ordinaten bei kleinen Schichtdicken von diesen Isothermen sehr stark ab, sie wachsen bedeutend stärker mit zunehmender Schichtdicke als dem Wert von α entspricht. Das kommt daher, daß die gefundenen Kurven in Fig. 4 bei diesen Stoffen für kleine Schichtdicken stärker gekrümmt sind als bei großen. Erklären läßt sich diese Abweichung nicht anders als durch den Einfluß der Schichtdicke und damit der Oberflächenenergie auf die Schmelztemperatur. Um den wahren Betrag zu finden, um den die Oberflächenenergie die Schmelztemperatur der Schicht minimaler Dicke erniedrigt, muß man die Isothermen in Fig. 6 bis zur Abszisse 0.8 μ verlängern und die Ordinaten ablesen. In Fig. 6 ist dies für die Isothermen geschehen, welche durch die Ordinaten der 10 μ dicken Schicht gehen. Die Differenz der Ordinaten der gestrichelt gezeichneten Isothermen und der gefundenen Ordinaten ergibt dann die Temperaturerniedrigung infolge der Oberflächenenergie für die Schicht der betreffenden Dicke gegenüber einer 10 μ dicken. Die für Dicken von 0.8 μ abgelesenen Ordinatendifferenzen in Millimetern und die ihnen entsprechenden Temperaturerniedrigungen ΔT sind in der Tabelle enthalten.

Aus den gefundenen Temperaturdifferenzen der 10 μ dicken (d_1) und der 0.8 μ dicken (d_2) Schicht kann man für die anderen drei Stoffe nach der Formel

$$A_0 - A_0' = (T_1 - T_2)\frac{R \cdot \varrho}{T_0 \cdot 2} \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{(d_1 - d_2)} \qquad (3)$$

den Wert von $A_0 - A_0'$ berechnen. Die Tabelle enthält die Resultate. Mit den Werten von α und $A_0 - A_0'$ kann man nun rückwärts für

jeden Stoff die Kurve in Fig. 6 konstruieren, die eine Hyperbel + einer linearen Funktion der Schichtdicke sein muß. Die so berechneten Kurven sind in Fig. 6 gezeichnet. Die Abweichungen der experimentell gefundenen Ordinaten von diesen Kurven sind kleiner als 0.2 mm der Teilung auf der Eisenplatte, liegen also innerhalb der Beobachtungsfehler.

Es wurden noch an einer Reihe anderer Stoffe die gleichen Untersuchungen gemacht. Für die genauen Messungen mußten sie aber ausgeschaltet werden, weil bei dieser Versuchsanordnung die Kurven nur bei solchen Stoffen stationär wurden, deren Schmelzpunkt zwischen 50 und 80° lag.

Stoff	ϱ	T_0	R in cal	$\frac{R}{T_0}$	α	ΔT	$(A_0 - A_0')$ pro 1 qcm in cal	in Erg
Azobenzol . . .	1.2	342	29 0	0.0848	180	1.27 mm = 0.355°	$1.6 \cdot 10^{-6}$	67
Myristinsäure .	0.862	327	47.5	0.1454	77	0.92 mm = 0.258°	$1.4 \cdot 10^{-6}$	59
Tristearin . . .	1.01	329	45.6	0.1384	40	0.71 mm = 0.199°	$1.2 \cdot 10^{-6}$	50

Solange aber die Kurve noch wanderte, konnte sie erstens nicht genau festgelegt werden und zweitens konnte die zum Schmelzen verbrauchte Wärme, die bei den dicken Schichten natürlich größer als bei den dünnen sein mußte, die Form der Grenzkurve beeinflussen. Doch konnte für einige, so Salol, Azetamid, Glaubersalz und Elaidinsäure wenigstens festgestellt werden, daß die Tiefe der Ausbuchtung der Kurven und damit der Einfluß der Schichtdicke auf die Schmelztemperatur etwa von derselben Größenordnung war wie bei Myristinsäure, also etwa kleiner als 0.5° für Dicken von 0.8 μ. Einige andere, Oxalsäuredimethylester und Diphenylamin, mußten ausgeschieden werden, weil infolge zu kleinen Unterschiedes in den Brechungsindizes von Kristall und Schmelze die Grenze zwischen diesen bei dünnen Schichten nicht zu bemerken war. Noch andere hatten eine zu große Verdampfungstension (Naphthalin), so daß die Schmelze sofort verdampfte.

Bei drei Stoffen konnte also der Einfluß der Oberflächenenergie auf die Schmelztemperatur quantitativ bis zu der Dicke von 0.8 μ verfolgt werden. Die experimentell gefundenen Werte der Temperaturerniedrigung fanden sich in genügender Übereinstimmung mit den aus einer Theorie abgeleiteten, welche die Oberflächenenergie von Kristallen in der gleichen Weise behandelt wie die von Flüssigkeiten. Für die Differenz der Oberflächenenergie von Kristall und

Schmelze wurden bei Azobenzol, Myristinsäure und Tristearin die Werte 67, 59 und 50 Erg. pro qcm gefunden. Für eine Reihe anderer Stoffe konnte wenigstens festgestellt werden, daß diese Differenz von etwa derselben Größenordnung ist; für einige andere, daß ihr Einfluß sich erst bei Dicken unter 0.8 μ bemerkbar machen kann. Jedenfalls ist der Einfluß der Oberflächenenergie auf die Schmelztemperatur von bemerkbarer Größe und läßt sich nach der angegebenen Methode bestimmen, so daß man auf diese Weise die Größe der sonst der Messung nicht zugänglichen Oberflächenenergie von Kristallen feststellen kann.

Untersuchungen über Schmelz- und Umwandlungserscheinungen am Spodumen.

Einleitung.

Die Umwandlungs- und Schmelzerscheinungen am Spodumen sind schon mehrfach[1]) Gegenstand von Untersuchungen gewesen, deren Ergebnisse durchaus nicht miteinander übereinstimmen. Die neuesten Untersuchungen von Ballo und Dittler[2]), deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind, scheinen aber die Sachlage geklärt zu haben. Nur 2 Fragen scheinen noch zu interessieren:

1. Ist die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ reversibel, oder ist der natürliche (α-Spodumen) unter normalem Druck absolut instabil?

2. Ist die aus der Schmelze auskristallisierende Form (γ) tatsächlich von dem Umwandlungsprodukt (β) des natürlichen Spodumens verschieden?

	Dichte	Brechungsindex
α-Spodumen geht bei 1000° über in	3.1676	1.665
β-Spodumen schmilzt bei 1380° . .	2.410	1.527
γ-Spodumen erstarrt bei 1290° . .	2.3136	1.524
Glas	2.362	1.519

Untersuchung der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$-Spodumen.

Die bisherigen Resultate bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Umwandlung in die bei etwa 1380° schmelzende β-Form oberhalb von 1000° mit einer solchen Geschwindigkeit vor sich geht, daß sie bei der gewöhnlichen ther-

[1]) R. Cussack, *Proc. roy. Irish Acad.* **4** (1897), 399. — A. Brun, *Arch. d. Science phys. et nat.* 1902. — C. Doelter, *Tschermaks Min. u. petr. Mitteilungen* **20** (1903), 22; **22** (1907), 311. — G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen* **115** (1903). — Endell und Rieke, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 33.

[2]) Ballo u. Dittler, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 48.

mischen Analyse bereits wahrnehmbar ist. Bei langsamer Erhitzung (45° pro Min. bei Endell und Rieke) ist der thermische Effekt der Umwandlung schon bei 960° zu finden. Möglicherweise ist aber bereits bei 750° (Ballo und Dittler) durch vielstündiges Erhitzen die Umwandlung der Messung zugänglich. Eine Rückverwandlung von β- in α-Spodumen ist bisher nicht festgestellt worden. Die Umwandlung scheint also irreversibel zu sein. Es war nun zu untersuchen, ob sie nicht möglicherweise doch reversibel sei.

Methode der Dichteänderung.

Zur Entscheidung dieser Frage hat Tammann[1]) ein Verfahren angegeben, das auch anwendbar ist, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Danach muß die Kurve der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei Reversibilität die Form *a*, bei einer irreversiblen Umwandlung die Form *b* haben (Fig. 7). In diesem Fall läßt sich eine lineare Umwandlungsgeschwindigkeit zwar nicht messen. Die Methode scheint aber auch auf die kubische Umwandlungsgeschwindigkeit übertragbar, solange nur die Kernzahlbildung klein ist. Das Tammannsche Verfahren wurde daher zunächst bei dieser Umwandlung versucht. Um unabhängig von dem spontanen Umwandlungsvermögen zu sein, muß man von einem Spodumenmaterial ausgehen, das sowohl natürlichen wie umgewandelten Spodumen enthält. Zu diesem Zwecke wurde der Spodumen zunächst $1^1/_2$ Stunden auf 900° erhitzt. War die Umwandlung reversibel, so konnte sie in beiden Richtungen einsetzen, auch wenn, wie es im übrigen erforderlich ist, die Kernzahlbildung klein ist. Zur Messung der kubischen Umwandlungsgeschwindigkeit wurde bei dem großen Dichteunterschied von α- und β-Spodumen (25 %) die Geschwindigkeit der Dichteänderung benutzt, wie es schon Endell und Rieke getan haben, und zwar wurden die Dichtebestimmungen bei 25° ausgeführt. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesem Fall sehr gering ist und mit der Temperatur schnell abnimmt, so sind die Dichteänderungen bei den Temperaturen, bei denen sich die Umwandlung vollzieht, pro-

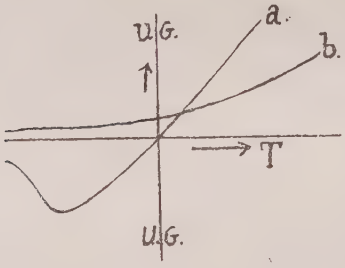

Fig. 7.

[1]) *Ztschr. f. physikal. Chem.* **68** (1909), 257.

portional den bei 25° bestimmten Dichteänderungen. Und da die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der beiden Formen in diesem Fall sehr klein ist, so sind die Dichteänderungen bei 25° und bei 800—900° sogar nicht erheblich voneinander verschieden. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das Material in einem elektrischen Ofen lange Zeit bei konstanter Temperatur erhitzt und dann die Mengenverhältnisse der vorhandenen α- und β-Form durch genaue Dichtebestimmungen festgestellt wurden. Die auf die Zeiteinheit bezogenen Dichteänderungen mußten dann in Abhängigkeit von der Temperatur ähnliche Kurven wie bei den linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten ergeben.

Die Versuche wurden an vier verschiedenen Korngrößen angestellt. Der mittlere Durchmesser der Kristallsplitter war bei Größe 1: 0.001—0.01 mm; bei Größe 2: 0.05—0.3 mm; Größe 3: 0.1—1 mm; Größe 4: 2—10 mm. Von jeder dieser Größen wurden bei jeder Erhitzung etwa 5 g nebeneinander in dasselbe Schiffchen gebracht. Das Temperaturgefälle innerhalb des elektrischen Ofens war derart, daß der Maximalunterschied in den Temperaturen auf die Länge des Schiffchens $\pm 3°$ betrug. Zur Bestimmung der Dichte wurden gewöhnliche Pyknometer mit eingeschliffenen Kapillarstopfen und 2—3 ccm Inhalt benutzt. Die Luft aus den Spaltrissen des Minerals wurde durch Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Fehler in der Volumbestimmung der Pyknometer betrug $\pm$ 0.003 g auf 3 g, d. h. 0.01 %. Der Fehler der Dichtebestimmungen, der infolge ungleichmäßigen Luftauskochens und wegen Substanzverlustes bedeutend größer war, konnte durch Mitteln mehrmaliger Messungen an demselben Material auf 0.1 % der Dichte herabgesetzt werden.

Der Spodumen wurde nacheinander auf 800, 850 und 900° erhitzt, und zwar jedesmal zur Orientierung über die Größe der Umwandlungsgeschwindigkeit zunächst nur wenige Stunden, dann erst längere Zeit (bis 30 Stdn.). Tabelle 1 gibt für die vier Korngrößen und die verschiedenen Erhitzungsversuche die gefundenen mittleren Dichten, die aus durchschnittlich 6 Messungen an demselben Material ermittelt wurden. In Tabelle 2 sind die aus den mittleren Dichten berechneten Dichteänderungen pro Stunde zusammengestellt. Dabei stehen in der ersten Zeile für jede Temperatur die Resultate der ersten kurzen Erhitzung, in der zweiten die des längeren Versuchs, in der dritten ausgerückten Zeile die Mittel aus beiden unter Berücksichtigung des Gewichts der Beobachtungen.

Tabelle 1. Mittlere Dichten.

Größe		4	3	2	1
Vor dem Erhitzen				7.133	
900°	1½ Stunden	3.079	3.068	3.070	3.071
800°	3 „	3.082	3.070	3.073	3.068
	10 „	3.082	3.068	3.074	3.067
850°	9 „	3.083	3.060	3.063	3.065
	21 „	3.085	3.061	3.063	3.065
900°	10 „	3.070	3.032	3.035	3.042
	10 „	3.055	3.004	3.002	3.002

Tabelle 2. Dichteänderungen pro Stunde.

Größe		4	3	2	1
900°		−0.0360	−0.0433	−0.0420	−0.0413
800°	1. Vers.	+0.0010	+0.0007	+0.0010	−0.0010
	2. „	+0.0000	−0.0002	+0.0001	−0.0001
	Mittel	+0.0002	±0.0000	+0.0003	−0.0003
850°	1. Vers.	+0.0001	−0.0009	−0.0012	−0.0002
	2. „	+0.0001	+0.00005	+0.0000	±0.0000
	Mittel	+0.0001	−0.00023	−0.00037	−0.00007
900°	1. Vers.	−0.0015	−0.0029	−0.0028	−0.0023
	2. Vers.	−0.0015	−0.0028	−0.0033	−0.0034
	Mittel	−0.0015	−0.0029	−0.0030	−0.0029

In Fig. 8 sind diese Dichteänderungen pro Stunde in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt und für die verschiedenen Korngrößen durch verschiedenartige Linienzüge verbunden. Für die Korngrößen 1—3 sind die Dichteänderungen wenig voneinander verschieden. Jedenfalls liegt für diese Korngröße die Kurve der Dichteänderung und damit der Umwandlungsgeschwindigkeit auf der Seite der Dichteabnahme, d. h. der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$. Bei größeren Stücken (Korngröße 4) sind sie aber merklich kleiner, vielleicht weil infolge der Ausdehnung bei der Umwandlung größere Drucksteigerungen im Inneren der großen Stücke auftreten, welche dann die Geschwindigkeit der Umwandlung ver-

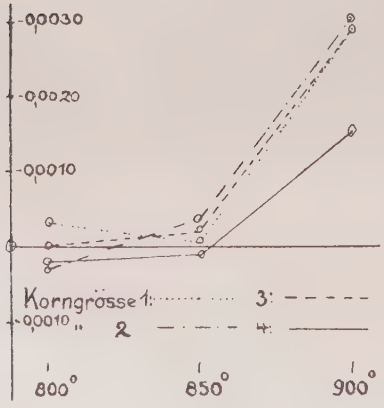

Fig. 8.

kleinern. Die geringe Dichtezunahme bei großen Stücken, die bei 850° und 800° zu beobachten ist, liegt in der Nähe der Fehlergrenze der Bestimmungen. Nach dem Verlauf der Kurven der Dichteänderungen muß man schließen, daß sie sich asymptotisch dem Nullwert nähern. Eine Dichtezunahme, die einer Rückverwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ entsprechen würde, wurde niemals zweifelsfrei festgestellt, ein Resultat, das spätere Versuche anderer Art bestätigten.

Beobachtung der Umwandlung durch Trübung.

Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Dichteänderung bei den verschiedenen Korngrößen könnte auch darauf zurückzuführen sein, daß die Kernzahl der β-Form nicht Null ist, wie es die Ausdehnung der Tammannschen Methode auf die kubische Umwandlungsgeschwindigkeit verlangt, sondern endlich ist und vielleicht an der Oberfläche größer als im Innern. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Veränderung betrachtet, die eine 0.17 mm dicke, für polarisiertes Licht noch gut durchsichtige Platte von Spodumen, die parallel zur Hauptspaltungsrichtung geschnitten war, beim Erhitzen erleidet. Im unveränderten Zustand zeigte der Dünnschliff unter dem Mikroskop einzelne einander parallele schwarze Linien, augenscheinlich Spaltflächen. Von ihrer Lage wurde eine Zeichnung gemacht, und dann ein etwa 1 qcm großes Stück 3 Stunden auf 950° erhitzt. Das ursprünglich kantendurchscheinende Plättchen war gleichmäßig weiß geworden und hatte sich geworfen. Die allgemein schon früher beobachtete Änderung der Farbe deutet darauf hin, daß sich im Innern viele kleine β-Kristalle gebildet haben.

Um nun in die Struktur des undurchsichtig gewordenen Stückes Einblick zu erhalten, wurden die beiden Oberflächen etwa 0.4 mm abgeschliffen. Das Stück war aber immer noch undurchsichtig, war also innen ebenso wie an der Oberfläche verändert. Erst bei einer Dicke von etwa 0.015 mm wurde die Platte durchsichtig. Sie hatte dieselbe graue Farbe wie vor dem Erhitzen, dasselbe Brechungsvermögen, dieselbe Doppelbrechung und die gleichen optischen Achsen. Die Hauptmasse hatte also keine innere Veränderung erlitten. Dagegen zeigte sich eine Unmenge paralleler schwarzer Linien ähnlich den schon vor dem Erhitzen vorhandenen, nur bedeutend zahlreicher und näher aneinander. Sie lagen parallel zu den alten und waren daher nichts anderes als Spaltrisse. Beim Erweichen des Einbettungsmittels zerfiel der Kristall an ihnen in eine Unmenge kleiner Blättchen. Das Auftreten der Spaltrisse, aus

dem sich übrigens leicht das allgemein beobachtete Trübwerden des Spodumens beim Erhitzen und auch die Unregelmäßigkeiten in den gefundenen Werten für die Dichteänderungen zwanglos erklären läßt, beruht zweifellos darauf, daß sich im Kristallinnern β-Kerne bilden. Diese sind zwar mikroskopisch nicht wahrnehmbar, der große Volumunterschied (25 %) genügt aber, um Spannungen im Innern des Kristalls hervorzurufen, die ein Zerspringen parallel zu den Spaltrichtungen verursachen. Da nun die Bildung von Spaltrissen mikroskopisch sofort leicht feststellbar ist, so hat man hierin ein bequemes Mittel, die Bildung von β-Kernen auch in Temperaturgebieten festzustellen, in denen die Umwandlungsgeschwindigkeit so klein ist, daß eine Volumzunahme durch Dichtemessungen nicht mehr wahrnehmbar ist.

Der 0.17 mm dicke Dünnschliff wurde daher in eine Reihe Splitter von etwa 1 qmm Fläche zerbrochen. Darunter wurden diejenigen, welche die wenigsten Risse zeigten, ausgesucht und unter dem Mikroskop gezeichnet. Dann wurden sie 3 Stunden, bei Temperaturen unter 750° oft bis 24 Stunden lang, auf sehr gut konstante Temperatur erhitzt. Das Bild, das sie dann unter dem Mikroskop ergaben, wurde mit demjenigen vor dem Erhitzen verglichen. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 3.

Laufende Nummer	des Erhitzens Temp.	Dauer	Resultate.
1	800°	2 Stunden	ganz undurchsichtig.
2	700°	15 „	neue Risse nicht einwandfrei festgestellt.
3	750°	3 „	stark von Rissen durchzogen.
4	750°	$2^1/_2$ „	stark undurchsichtig.
5	730°	5 „	einzelne Stellen stark undurchsichtig.
6	720°	3 „	das Ganze fast undurchsichtig.
7	700°	9 „	Nicht zweifelsfrei.
8	700°	7 „	neue Spaltflächen feststellbar.
9	850°	32 „	keine Veränderung bemerkbar.
10	650°	16 „	do.
11	700°	3 „	zahlreiche neue Spaltflächen.
12	685°	13 „	wenige Spaltflächen wahrscheinlich neu.
13	680°	24 „	keine Veränderung bemerkbar.

Danach ist bei 720°, 150° unterhalb der Temperatur, bei der eine Dichteabnahme noch zweifelsfrei festgestellt werden konnte, die Rißbildung sehr groß. Auch bei 690° treten Risse und daher auch wohl noch β-Kerne auf. Doch wird die Erscheinung hier unregelmäßig. Sie ist den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen. Jeden-

falls aber ist der α-Spodumen auch bei 690° noch instabil. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit nun schon bei 800° fast unmeßbar klein ist, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß die Kurve der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit (*b* in Fig. 7) die Temperaturachse asymptotisch berührt, die Umwandlung also unter gewöhnlichem Druck irreversibel ist.

Thermische Methode.

Schließlich untersuchte ich, wie sich die Umwandlung auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve des Spodumens bei wechselnder Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit ausprägt. Bei der Abkühlung zeigte sich nie ein Haltepunkt oder Intervall; dagegen trat auf der Erhitzungskurve regelmäßig bei 950° bis 1050° eine Verzögerung des Temperaturanstiegs auf, wenn sich der natürliche Spodumen nicht zuvor in die β-Form umgewandelt hatte. Mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit verschob sich der thermische Effekt zu höheren Temperaturen; bei ganz langsamer Erhitzung (16° pro Minute, gemessen bei 800°), nahm er regelmäßig die Gestalt eines Haltepunktes (956°) an. Bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit (70° bis 120° pro Minute) hatte er im allgemeinen die Form eines Intervalles, nur einmal die eines Haltepunktes, der aber bedeutend höher (996°) lag als der bei langsamer Erhitzung gefundene. Das Erhitzungsprodukt war ein sehr feines Pulver, das aus 0.001 mm großen anisotropen Blättchen bestand. Ballo und Dittler haben also ganz recht, wenn sie behaupten, daß es sich hier um eine irreversible Umwandlung des natürlichen Spodumens in eine weniger dichte Form handelt. Darauf weist die Tatsache hin, daß die Temperatur des Beginns der Umwandlung mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit steigt; ebenso sprechen dafür die beim Erhitzen des natürlichen Spodumens gefundenen Unregelmäßigkeiten. Denn die Umwandlung hängt offenbar von der Kernzahl ab, die eine Funktion der Temperatur und der Beimengungen ist.

Vergleich von β- mit γ-Spodumen.

Die zweite Frage, die noch zu entscheiden war, ist die, ob die aus der Schmelze auskristallisierende Form des Spodumens (γ) tatsächlich von derjenigen (β) verschieden ist, in welche sich der natürliche beim Erhitzen umwandelt. Nach den von Ballo und Dittler angegebenen Daten sind die Brechungsindizes der beiden Formen

nicht wesentlich voneinander verschieden. Der Unterschied der Dichten, auf den Ballo und Dittler das Hauptgewicht bei der Unterscheidung der Formen γ und β legen, wäre unschwer damit zu erklären, daß der untersuchte β-Spodumen in Wirklichkeit noch etwas nicht umgewandelten α-Spodumen enthielt und daher eine zu große Dichte hatte. Den tatsächlichen Hauptunterschied bildet nach Ballo und Dittlers Tabelle die große Differenz der Schmelzpunkte (90°). Bei der geringen Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit der meisten Silikate und auch des Spodumens ist es nun sehr schwer, die wahre Gleichgewichtstemperatur des Schmelzpunktes zu bestimmen. Die oben zitierte Tammannsche Methode bietet die einzige einwandfreie Möglichkeit hierzu. Wie schwierig ihre Anwendung bei diesen hohen Temperaturen ist, hat sich aber bei der Untersuchung der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$-Spodumen gezeigt. Trotzdem wurde versucht, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe der thermischen Analyse bei langsamer Erhitzung und Abkühlung den von Ballo und Dittler angegebenen großen Unterschied des Schmelz- und Kristallisationspunktes zu verkleinern. Natürlich können diese Untersuchungen nicht beanspruchen, die Frage einwandfrei zu entscheiden.

Das Ausgangsmaterial bildete erstens Spodumen, der durch halbstündiges Glühen bei 1100° aus natürlichem hergestellt war, und zweitens ein Kunstprodukt, das aus SiO_2, Al_2O_3 und Li_2CO_3 in dem der Zusammensetzung $LiAl(SiO_3)_2$ entsprechenden Verhältnis zusammengeschmolzen war. Die thermische Analyse wurde ergänzt durch die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen, die durch das Erstarrungsprodukt samt umgebendem Kohlerohr horizontal jedesmal etwa an der Stelle gelegt wurden, wo sich das Thermoelement befunden hatte. Erweitert wurde die Untersuchung der Kristallformen des Spodumens dadurch, daß man die Schmelzen noch auf andere Weise zur Kristallisation brachte. Erstens wurde glasig erstarrter Spodumen $1^1/_2$ Stunden auf 1000° erhitzt, wobei er völlig anisotrop wurde und zweitens wurde die Schmelze mit Pulver von natürlichem Spodumen geimpft und dann schnell gekühlt.

Das Ergebnis der optischen Untersuchungen war, daß alle Schmelzen sehr leicht isotrop erstarrten, wenn sie nur lange genug auf etwa 1400° erhitzt und dann nicht zu langsam gekühlt wurden. Kristallisation ließ sich aber ebenfalls unschwer erzielen. Dabei bildeten sich meist eine Unmenge winziger Kristalle (Durchmesser $< 10\,\mu$). Nur einmal bestand der Dünnschliff aus wenigen, bis

2 mm großen, geradlinig begrenzten Kristallpolyedern, die zwischen gekreuzten Nikols nicht selten Zwillingsstreifung zeigten. Der Brechungsindex und die Doppelbrechung der Kristalle waren, soweit sie geschätzt werden konnten, bei allen Schmelzen voneinander und von denen des β-Spodumens nicht verschieden. Auf den Erhitzungskurven fand man regelmäßig und auf den Abkühlungskurven auch immer, wenn die Schmelze kristallisiert war, ein Intervall. Einmal nur war ein deutlicher Haltepunkt zu finden (bei 1295°) und zwar auf der Abkühlungskurve derjenigen Schmelze, deren Dünnschliff dann die großen Kristallpolyeder zeigte. Bei der Erhitzung lag das Intervall bei höheren Temperaturen (1320 bis 1400°) als bei der Abkühlung (1290 bis 1230°). Das würde nach Ballo und Dittlers Annahme selbstverständlich sein, da nach ihnen der umgewandelte natürliche Spodumen (β) bei 1380°, der aus der Schmelze kristallisierende (γ) bei 1290° schmilzt. Die Lage der Schmelz- und Kristallisationsintervalle läßt sich bei Annahme von Identität des β- und γ-Spodumen aber ebenfalls durch eine sehr kleine Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit erklären. Für Identität spricht es auch, daß das Schmelzintervall bei den aus der Schmelze entstandenen Kristallen bei denselben Temperaturen liegt, wie bei dem umgewandelten natürlichen Spodumen. Jedenfalls muß der Unterschied der beiden Formen kleiner als von Ballo und Dittler angegeben sein, da die tiefste Temperatur der gefundenen Schmelzintervalle 1320° und die höchste Temperatur der Kristallisationsintervalle 1290° betrug. Auch Ballo und Dittlers Versuchsresultate widersprechen der Identität von β- und γ-Spodumen, wie oben gezeigt, nicht. Es soll aber nicht bestritten werden, daß sehr wohl noch andere Spodumenformen existieren können. Der singuläre Fall, in dem bei der Kristallisation ein Haltepunkt gefunden wurde und gleichzeitig der Dünnschliff ein anderes Bild als gewöhnlich lieferte, weist im Gegenteil auf diese Möglichkeit hin.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Tammann, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen mir stets gewährten Rat meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 6. Juni 1892 wurde ich, Erwin Friedrich Meissner, als Sohn des Kgl. Realschuldirektors Otto Meissner zu Pillau geboren. Ich besuchte die Realschule zu Pillau und das Realgymnasium zu Königsberg i. Pr., das mir Ostern 1910 das Reifezeugnis gab. Im Sommersemester 1910 studierte ich in Breslau und seit Michaelis 1910 in Göttingen Mathematik, Physik und Chemie, seit Michaelis 1912 vor allem die physikalische Chemie. Vom 1. August 1914 bis Ende Dezember 1918 unterbrach ich das Studium, um als Fußartillerist an der Front dabei mitzuwirken, dem Ansturm der zahllosen Feinde auf mein Vaterland zu wehren. Am 6. Januar 1919 nahm ich in Göttingen mein Studium wieder auf.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren:

Breslau: Schnee, Buchner, Lummer, Pringsheim, Waetzmann, Baumgartner, Franz.

Göttingen: Tammann, Landau, Hilbert, Köbe, Weyl, Haar, Toeplitz, Riecke†, Voigt, Debye, Scherrer, Michelson, Winkler, Wallach, Kötz, Stille, Pompecky, Mügge, Runge, Vogel, Hatschek.

Allen Herren bin ich zu Dank verpflichtet.